

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
25 juillet 2002 (25.07.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/057322 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08F 6/00,
A61K 7/48, 7/06

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/00220

(22) Date de dépôt international :
18 janvier 2002 (18.01.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/00963 19 janvier 2001 (19.01.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SNF S.A.
[FR/FR]; 41, rue Jean Huss, F-42000 Saint-Etienne (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : BLONDEL,
Frédéric [FR/FR]; SNF SA, 41, rue Jean Huss, F-42000
Saint-Etienne (FR).

(74) Mandataire : CABINET MICHEL RICHEBOURG;
Richebourg, Michel, "Le Clos du Golf", 69, rue Saint-Si-
mon, F-42000 Saint-Etienne (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,

LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative à l'identité de l'inventeur (règle 4.17.i) pour la
désignation suivante US
- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii) pour la désignation suivante US
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de
la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour la désignation
suivante US
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US
seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: THICKENED AND TRANSPARENT COMPOSITIONS COMPRISING AT LEAST A THICKENING POWDER
POLYMER TREATED BY WASHING/FILTERING/DRYING, AND THEIR COSMETIC, PHARMACEUTICAL, INDUSTRIAL
USES

(54) Titre : COMPOSITIONS ÉPAISSIES ET TRANSPARENTES, COMPORTANT AU MOINS UN POLYMERÉ ÉPAISSIS-
SANT EN POUDRE TRAITÉE PAR LAVAGE / FILTRATION / SÉCHAGE, ET LEURS APPLICATIONS COSMÉTIQUES,
PHARMACEUTIQUES, INDUSTRIELLES

(57) Abstract: The invention concerns novel thickened and transparent cosmetic, pharmaceutical, veterinary and detergent com-
positions. Said compositions comprise at least a thickening polymer obtained in powder form having been subjected to several
washing/filtering/drying sequences. The resulting composition has, in spite of reduced thickening polymer concentration levels,
optimal final characteristics and performance.

(57) Abrégé : La présente invention concerne de nouvelles compositions cosmétiques, pharmaceutiques, vétérinaires et détergentes
épaissies et transparentes. Ces compositions comprennent au moins un polymère épaississant qui est obtenu sous la forme d'une
poudre ayant subi une ou plusieurs séquences de lavage / filtration / séchage. La composition obtenue présente, malgré des concen-
trations en polymère(s) épaississant(s) réduites, des caractéristiques finales et des performances optimales.

WO 02/057322 A1

5 **Nouvelles compositions épaissies
et transparentes, comportant au
moins un polymère épaississant en
poudre traitée par lavage / filtration
/ séchage, et leurs applications
cosmétiques, pharmaceutiques,
industrielles**

10 La présente invention concerne le secteur technique des compositions
cosmétiques, pharmaceutiques, vétérinaires et détergentes à base d'au
moins un polymère épaississant.

Les polymères épaississants sont très largement utilisés dans les
secteurs d'activité mentionnés précédemment.

15 En effet, apporter de la viscosité à ces produits est souvent une nécessité
pour des raisons psychologiques chez l'utilisateur final (un produit épais
est souvent associé à un produit plus « nourrissant » ou « actif » ou
« concentré »), des raisons techniques (les émulsions et les
suspensions nécessitent souvent l'utilisation d'épaississants pour
20 présenter une stabilité satisfaisante), et des raisons pratiques d'emploi (il
est parfois plus facile pour le consommateur de manipuler et d'appliquer
sur la peau ou les cheveux un produit dont l'écoulement est faible).

Les polymères épaississants les plus couramment utilisés sont les
suivants :

Les épaississants naturels :

25 Ils peuvent se présenter sous forme de poudre dont le temps de
dissolution est plus ou moins long en fonction de leur nature chimique
(cellulose, gommés...). Comme tout produit naturel, il existe une
variabilité qualitative et quantitative. De plus, ils sont naturellement non,
ou très faiblement, ioniques. Les formes commerciales sont souvent

synthétiquement modifiées car les formes naturelles offrent peu de diversité.

- Les épaississants obtenus par polymérisation par précipitation :

5 Le procédé de polymérisation par précipitation dans un milieu solvant, tel que décrit de le brevet US 4,420,596, consiste en la polymérisation de monomères solubles dans la phase huile tandis que le polymère obtenu est insoluble, et précipite donc dans le milieu huileux. La faisabilité est assurée par la présence d'agents surfactants particuliers donnant la fluidité au milieu de dispersion.

10 Etant donnée la technique de fabrication, ces polymères sont nécessairement de nature anionique, ce qui est restrictif d'un point de vue de la formulation. Ils présentent en particulier des incompatibilités en présence de composés cationiques, ingrédients pourtant couramment utilisés.

15 Ce type de polymère n'est généralement efficace qu'à un pH supérieur à 5, car le choix des monomères utilisables est restreint par le mode de polymérisation.

D'un point de vue manipulation, les particules obtenues par précipitation sont de petite taille, de l'ordre de un micron .Les conséquences en sont
20 les suivantes : le polymère est très pulvérulent ce qui peut être gênant pendant la manipulation (formation de poussières à l'ouverture des sacs, problèmes d'incorporation), la mise en solution est longue (plusieurs heures) et fastidieuse, les risques de formation de grumeaux / amas au moment de la mise en solution sont élevés.

25 De plus il est nécessaire de neutraliser la solution obtenue, pour obtenir un effet épaississant.

Enfin, cette technique impose l'utilisation de solvant(s) relativement toxique(s) (acétate d'éthyle, cyclohexane...). Cette contrainte est d'ailleurs de plus en plus gênante étant données les évolutions des
30 réglementations mondiales (santé et environnement).

- Les épaississants polymérisés en émulsion :

Cette technologie, tel que décrit dans le brevet EP 0 161 038, permet d'obtenir des suspensions / émulsions dites inverses (c'est-à-dire eau dans huile) de polymères réticulés dans un milieu organique de nature
5 minérale, synthétique ou végétale. Ces formes fluides sont caractérisées par une grande souplesse d'utilisation.

Ce mode de polymérisation permet de travailler avec un très large choix de monomères.

On peut faire varier la nature ionique du / des monomères (anionique,
10 cationique, amphotère). Il est alors possible de disposer d' épaississants spécifiques pour des milieux contenant des ingrédients anioniques ou cationiques.

Il est également possible de travailler avec des monomères de type acide fort pour la mise au point d'un système épaississant,
15 spécifiquement pour les milieux à pH acide, par exemple.

La présence d'une phase organique restreint cependant l'utilisation de ces épaississants dans des formulations d'émulsions (eau dans huile ou huile dans eau). Les formulations finales sont donc généralement opaques ou opalescentes.

20

La présente invention a pour but de pallier chacun des différents inconvénients précédemment cités et de proposer des compositions cosmétiques épaissies et néanmoins transparentes et présentant de manière surprenante, malgré une faible teneur relative réduite en
25 polymère(s) épaississant(s), des caractéristiques finales et des performances optimales, ceci grâce à la sélection de polymère(s) épaississant(s) préparé(s) de manière particulière dans une étape finale.

Le Demandeur a en effet trouvé qu'un polymère épaississant défini ci-après, caractérisé en ce qu'il est obtenu sous la forme d'une poudre

suivie par une ou plusieurs séquences de lavage/filtration/séchage permet d'atteindre ces buts.

Au sens de la présente invention, l'expression "polymère épaississant" désigne tout polymère ou tout copolymère obtenu sous la forme d'une
5 poudre de départ post-traitée
ou tout mélange de tels (co)polymères.

Par ailleurs, le terme « polymère » désigne aussi bien les homopolymères que les copolymères de tous types.

Selon l'invention, on utilisera de manière préférée pour l'obtention d'un
10 polymère épaississant de départ sous forme de poudre la technique de séchage par atomisation ou « spray-drying » qui consiste à créer un nuage de fines gouttelettes d'émulsions (tel que décrit dans le brevet EP 0 161 038) dans un courant d'air chaud, pendant une durée contrôlée. Une telle technique de séchage par pulvérisation a été
15 développée au cours des années 1980 par la société Dow Chemical pour sécher des émulsions de polyacrylamide.

Les autres techniques connues, selon l'état de l'art, et conduisant à des produits épaississants de départ en poudre, telles que a) la polymérisation par précipitation et b) l'agglomération de polymère issu
20 d'une polymérisation en émulsion inverse (EP 570404) peuvent également être utilisées dans le cadre de l'invention.

Ces techniques sont bien connues de l'homme de métier et il sera inutile de les décrire ici.

Comme indiqué ci-dessus, l'invention repose sur le choix de polymères
25 épaississants ayant subi, après leur synthèse, une étape de post-traitement du type lavage / filtration / séchage.

La ou les séquences de « post traitement » essentielles à la mise en œuvre de la présente invention sont telles que décrites ci-après. Ces séquences consistent en la combinaison des 3 étapes suivantes :

1 Une étape de lavage qui consiste à repulper (remise en suspension) dans un solvant ou un mélange de solvants une quantité de poudre issue d'une phase préalable de séchage (telles que décrites ci-dessus). La durée du lavage sera en partie fonction de la granulométrie
5 de la poudre et permettra d'agir sur la qualité de l'extraction. On entend par solvant d'extraction l'ensemble des solvants organiques utilisés en extraction tels que les solvants apolaires, polaires, protiques ou aprotiques ; on citera en particulier les solvants chlorés, les cétones et de préférence les solvants hydroxylés comme le méthanol ou encore
10 l'isopropanol. Des mélanges de chacune de ces grandes familles restent également très efficaces notamment en combinaison avec l'eau.

L'homme de métier saura composer de tels mélanges en fonction de l'application et des produits concernés, à la lumière de ses connaissances générales et de la présente description, au besoin à
15 l'aide de quelques essais simples de routine.

2 Une étape de séparation solide / liquide (on emploiera dans toute la présente demande, y compris les revendications, le terme « filtration » pour désigner ces opérations), qui permet d'isoler la poudre lavée du milieu solvant. On retrouve alors toutes les techniques
20 connues continues ou discontinues :essoreuse, centrifugeuse, filtre « Nütsche »TM... On privilégiera les techniques permettant d'effectuer un rinçage du solide avec un minimum de solvant propre, notamment ceux déjà mentionnés ci-dessus.

3 Une étape de séchage (< 100°C) qui consiste à rendre la poudre
25 libre de tous solvants, afin de lui donner toutes ses qualités finales de manipulation, et / ou une étape de vieillissement dans des conditions de température assez violentes (>100°C) (on emploiera dans toute la présente demande, y compris les revendications, le terme « séchage » pour désigner ces opérations).

La poudre finale ainsi obtenue est parfaitement blanche et nettoyée de toute trace de surfactant provenant de la polymérisation en émulsion inverse.

- 5 Grâce à cette ou ces séquence(s) de lavage / filtration / séchage, le gel résultant de la mise en solution de la poudre apparaît parfaitement transparent et incolore (transmittance >75% et de préférence >85%). De plus, et de manière surprenante, cette poudre présente des caractéristiques de gonflement nettement supérieures par rapport à la
- 10 poudre non traitée, ce qui permet pour une viscosité donnée de diminuer d'au moins 5 %, de préférence d'au moins 10 % et plus, les quantités de polymère épaississant nécessaires à l'obtention du gel désiré.

L'homme de métier comprendra la grande importance économique de cette réduction.

15

- Les compositions cosmétiques ou correspondant à d'autres applications de l'invention, conformes à l'invention comprennent nécessairement, au moins un polymère ou copolymère réticulé selon l'invention, aussi bien non ionique, anionique, cationique qu' amphotère. De manière non
- 20 limitative, on pourra utiliser les monomères suivants, seuls ou en mélanges :

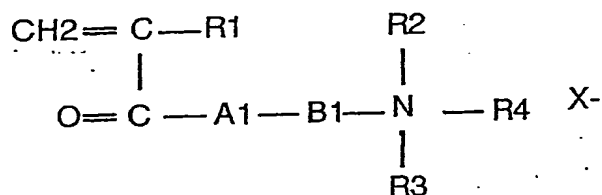
- Les monomères non ioniques : les monomères non ioniques utiles selon l'invention peuvent être choisis parmi les monomères vinyliques solubles dans l'eau. Des monomères préférés appartenant à cette classe incluent
- 25 l'acrylamide et le méthacrylamide, les dérivés de l'acrylamide comme les N-alkylacrylamide par exemple le N-isopropylacrylamide, le N-tert-butylacrylamide, l'octylacrylamide ainsi que les N,N-dialkylacrylamides comme le N,N-diméthylacrylamide et le N-méthylolacrylamide. Egalement peuvent être utilisés la vinylformamide, la N-vinylpyridine, la
- 30 N-vinylpyrrolidone, les hydroxyalkyl acrylates et méthacrylates. Un

monomère vinylique non ionique préféré sera l'acrylamide. On peut utiliser d'autres monomères non ioniques, sans sortir du cadre de l'invention, notamment des monomères hydrophobes : styrène, alkyl (meth)acrylate et aryle (meth)acrylate et analogues bien connus de l'homme de métier.

Les monomères anioniques : les monomères anioniques utiles dans la présente invention peuvent être choisis dans un large groupe. Les monomères peuvent présenter des fonctionnalités acryliques, vinyliques, maléiques, fumariques, allyliques et contenir un groupe carboxy, phosphonate, sulfonate, ou un autre groupe à charge anionique, ou bien le sel d'ammonium ou de métal alcalino terreux ou de métal alcalin correspondant d'un tel monomère. Des exemples de monomères convenables comprennent l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide fumarique et les monomères de type acide fort présentant par exemple une fonction de type acide sulfonique ou acide phosphonique tels que l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique AMPS, l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acide allylsulfonique, l'acide allylphosphonique et leurs sels solubles dans l'eau d'un métal alcalin, d'un métal alcalino terreux, et d'ammonium et analogues bien connus de l'homme de métier.

Les monomères cationiques

Comme monomères cationiques on pourra utiliser ceux répondant à la formule suivante :



- dans laquelle R_1 représente H ou CH_3 ; R_2 et R_3 représentent des groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_3$; R_4 représente H ou un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ ou un groupement (alkyl)aryle ou un groupement aryle substitué ; A_1 représente un atome d'oxygène ou NH ; B_1 représente un groupe alkylène en $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ ou un groupe hydroxypropylène, et X^- est un contre ion anionique. Les monomères cationiques tels que les dérivés d'halogénures de diallyldialkylammonium peuvent également être utilisés, ainsi que les analogues bien connus de l'homme de métier.
- 10 On pourra employer des mélanges de tels (co)polymères réticulés.
- On trouvera ci dessous une liste non limitative des réticulants utilisables: méthylène bisacrylamide (MBA), l'éthylène glycol di-acrylate, le polyéthylène glycol diméthacrylate, le diacrylamide, le cyanométhylacrylate, le vinyloxyéthylacrylate ou méthacrylate et le
- 15 formaldéhyde, le glyoxal, les composés de type glycidyléther comme l'éthylèneglycol diglycidyléther, ou des époxy ou tout autre moyen bien connu de l'homme de métier permettant la réticulation.

- On trouvera ci dessous une liste non limitative des agents de transfert
- 20 pouvant également être utilisés en cours de polymérisation : alcool isopropylique, hypophosphite de sodium, mercaptoethanol etc..., et analogues bien connus de l'homme de métier.

- L'invention concerne également le procédé de préparation d'une poudre
- 25 de (co)polymère(s) adaptée à la préparation de compositions cosmétiques, pharmaceutiques, vétérinaires et/ou détergentes, épaissies

et transparentes comprenant au moins un (co)polymère épaississant, selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que il consiste à employer un ou plusieurs (co)polymères de départ obtenus en poudre à la synthèse, et à effectuer un post-traitement de cette poudre

5 par une ou plusieurs séquences de la combinaison d'étapes de lavage/filtration/séchage, notamment le procédé ci-dessus caractérisé en ce que on utilise, pour l'obtention d'un (co)polymère épaississant de départ sous forme de poudre, ou de mélanges de tels (co)polymères, la technique a) de séchage par atomisation ou « spray-drying » qui

10 consiste à créer un nuage de fines gouttelettes d'émulsions dans un courant d'air chaud, pendant une durée contrôlée, ou b) de polymérisation par précipitation ou c) d'agglomération d'un polymère issu d'une polymérisation en émulsion inverse et notamment le procédé ci-dessus caractérisé en ce que le ou les (co)polymère(s) en poudre de

15 départ sont soumis aux étapes de post-traitement suivantes :

- une étape de lavage qui consiste à repulper (remise en suspension) dans un solvant ou un mélange de solvants une quantité de poudre de départ, la durée du lavage étant en partie fonction de la granulométrie de la poudre, et le solvant d'extraction étant choisi parmi

20 l'ensemble des solvants organiques tels que les solvants apolaires, polaires, protiques ou aprotiques, en particulier les solvants chlorés, les cétones et les solvants hydroxylés comme le méthanol ou encore l'isopropanol, seuls ou en mélanges.

- une étape de séparation solide / liquide (« filtration »), qui isole

25 la poudre lavée du milieu solvant, par une technique continue ou discontinue suressoreuse, centrifugeuse, filtre « Nütsche »TM..., de préférence une des techniques permettant d'effectuer un rinçage du solide avec un minimum de solvant propre.

- une étape de séchage ($< 100^{\circ}\text{C}$) pour rendre la poudre libre de tous solvants et / ou une étape de vieillissement dans des conditions de température assez violentes ($>100^{\circ}\text{C}$) (ensemble « séchage »).

- 5 L'invention concerne encore les polymères en poudre « post-traitée » ainsi obtenus, ainsi que les bases les contenant, et les gels ou autres produits obtenus pour l'utilisation finale, ainsi que lesdites applications finales (préparation de compositions cosmétiques, pharmaceutiques, vétérinaires et/ou détergentes).

10

L'invention va être maintenant plus complètement illustrée à l'aide des exemples non limitatifs suivants, et en particulier qui ne sauraient être considérés comme la limitant aux formes galéniques décrites.

15 **Exemple de gains de viscosité :**

A/ - Sur un homopolymère réticulé d'acrylate de sodium (polymère A) :

20 Préparation de la poudre : on utilise un mélange isopropanol/eau (90/10) dans lequel on repulpe 35% de poudre « spray-dryée » (séchée par pulvérisation). Après avoir laissé le mélange sous agitation pendant 30 minutes, on le filtre. Le "gâteau" obtenu est alors rincé avec du solvant "neuf" puis séché à l'étuve à 50°C .

25 L'étape de vieillissement (optionnelle) peut s'effectuer, par exemple, sur lit fluidisé à température donnée. On en mesure l'intérêt dans le tableau suivant.

5

	<i>Invention : Poudre après lavage / solution à 0,25% en poids</i>			
<i>Poudre avant lavage</i>	<i>Avec séchage sans vieillissement</i>	<i>Avec séchage et avec 2 min de vieillissement</i>	<i>Avec séchage et avec 5 min de vieillissement</i>	<i>Avec séchage et avec 10 min de vieillissement</i>
8250 cps	9750 cps	11000 cps	12250 cps	17250 cps
-	+ 18%	+33%	+48%	+100%

10 ***B/ - Sur un copolymère réticulé à base d'acrylate d'ammonium et de 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonate de sodium (polymère B) :***

Préparation de la poudre : on utilise le même mode opératoire que celui mis en place pour le polymère A à l'exception du solvant qui est remplacé par un mélange méthanol/isopropanol/eau (10/85/5).

15

	<i>Invention : Poudre après lavage solution à 0.25% en poids</i>	
<i>Poudre avant lavage</i>	<i>Avec séchage sans vieillissement</i>	<i>Avec séchage et avec 5 min de vieillissement</i>
5250 cps	6250 cps	7600 cps
-	+ 19%	+45%

5

C/ - Sur un homopolymère réticulé de chlorure de triméthyléthyl ammonium méthacrylate (MADAME CH₃Cl) (polymère C) :

10

Préparation de la poudre : on utilise le même mode opératoire que celui mis en place pour le polymère A à l'exception du solvant qui est remplacé par un mélange dichlorométhane/isopropanol (25/75).

15

	<i>Invention : Poudre après lavage solution à 1% en poids</i>	
<i>Poudre avant lavage</i>	<i>Avec séchage sans vieillissement</i>	<i>Avec séchage et avec 10 min de vieillissement</i>
11000 cps	11770 cps	12100 cps
-	+7%	+11%

- 5 Les viscosités sont des viscosités Brookfield mesurées avec les modules RV 5, 6 ou 7 et à la vitesse de 10, 20 ou 50 tours par minute selon les polymères.

Les exemples ci-après ont été réalisés selon le mode opératoire suivant :

- 10 - préparation de la phase aqueuse
- ajout du polymère sous agitation
- ajustement du pH si nécessaire

- 15 Les valeurs de transmittance sont mesurées à l'aide d'un appareil de type DR 2000 (Direct Reading Spectrometer de la société HACH™) sur une solution aqueuse de polymère à 1% de concentration. La transmittance correspond au pourcentage de la lumière transmise à une

longueur d'onde de 420 nm.

Exemple 1 : base pour un gel démêlant capillaire (à rincer)

	% p/p
<u>Polymère C</u>	0,5
5 FLOCARE™ C107 (polymère conditionneur cationique)	2
Parfum	QS
Conservateurs	QS
Eau (aqua)	QSP 100
Transmittance	81%

10

Exemple 2 : base pour un gel anti-ride pour le visage

	% p/p
<u>Polymère B</u>	0,5
Acide lactique (85 %)	1
15 Parfum	QS
Conservateurs	QS
Acide citrique	QS pH 4
Eau (aqua)	QSP 100
Transmittance	88%

20

Exemple 3 : base pour une gelée rafraîchissante pour les jambes

	% p/p
<u>Polymère A</u>	0,5
Extrait de Gingko biloba	0,5
25 Propylene glycol	1

	Glycérine	4
	Menthol	0,1
	Parfum	QS
	Conservateurs	QS
5	Eau (aqua)	QSP 100
	Transmittance	93%

Les compositions finales obtenues pour les exemples 1 à 3 sont toutes transparentes et incolores (transmittance > 75%)

10

De manière surprenante, les compositions de l'invention présentent, pour des concentrations en polymère(s) épaississant(s) réduites, des caractéristiques finales et des performances optimales avec en particulier une transparence parfaite, une très grande stabilité et une très
15 bonne compatibilité en présence d'électrolytes, quel que soit le pH de la formulation.

20

Il est à noter que la nature ionique des polymères de l'invention couvre l'intégralité de gamme (anionique, cationique, non-ionique et/ou
amphotère). De plus, des monomères de type acide fort peuvent également être utilisés pour la mise au point d'un polymère épaississant spécifique pour les milieux à pH acide.

REVENDEICATIONS

- 1 Compositions cosmétiques, pharmaceutiques, vétérinaires et/ou détergentes, épaissies et transparentes comprenant au moins un
5 (co)polymère épaississant, caractérisées en ce que ledit ou lesdits polymère(s) est / sont obtenu(s) sous la forme d'un polymère en poudre de départ, laquelle est ensuite post-traitée par une ou plusieurs séquences de la combinaison d'étapes de lavage/filtration/séchage.
- 10 2 Compositions selon la revendication 1 caractérisées en ce que on emploie comme "polymère épaississant" de départ tout polymère obtenu en sortie de synthèse sous la forme d'une poudre , ou tout mélange de tels polymères ou copolymères de tous types.
- 15 3 Compositions selon la revendication 1 ou 2 caractérisées en ce que on utilise, pour l'obtention d'un (co)polymère épaississant de départ sous forme de poudre, ou de mélanges de tels (co)polymères, la technique a) de séchage par atomisation ou « spray-drying » qui consiste à créer un nuage de fines gouttelettes d'émulsions dans un
20 courant d'air chaud, pendant une durée contrôlée, ou b) la polymérisation par précipitation ou c) l'agglomération d'un polymère issu d'une polymérisation en émulsion inverse.
- 4 Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisées en ce que le ou les (co)polymère(s) en poudre de départ
25 sont soumis aux étapes de post-traitement suivantes :
- une étape de lavage qui consiste à repulper (remise en suspension) dans un solvant ou un mélange de solvants une quantité de poudre de départ, la durée du lavage étant en partie fonction de la

granulométrie de la poudre, et le solvant d'extraction étant choisi parmi l'ensemble des solvants organiques tels que les solvants apolaires, polaires, protiques ou aprotiques, en particulier les solvants chlorés, les cétones et les solvants hydroxylés comme le méthanol ou encore
5 l'isopropanol, seuls ou en mélanges.

- une étape de séparation solide / liquide (« filtration »), qui isole la poudre lavée du milieu solvant, par une technique continue ou discontinue suressoreuse, centrifugeuse, filtre « Nütsche »TM, de préférence une des techniques permettant d'effectuer un rinçage du
10 solide avec un minimum de solvant propre.

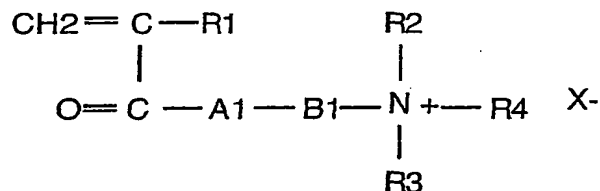
- une étape de séchage (< 100°C) pour rendre la poudre libre de tous solvants et / ou une étape de vieillissement dans des conditions de température assez violentes (>100°C) (ensemble « séchage »).

15 5 Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisées en ce que elle comprennent au moins un polymère ou copolymère réticulé, aussi bien non ionique, anionique, cationique qu'amphotère, synthétisé(s) à partir des monomères suivants, seuls ou en mélanges :

20 - monomères non ioniques : choisis parmi les monomères vinyliques solubles dans l'eau, comme l'acrylamide et le méthacrylamide, les dérivés de l'acrylamide comme les N-alkylacrylamide par exemple le N-isopropylacrylamide, le N-tert-butylacrylamide, l'octylacrylamide ainsi que les N,N-dialkylacrylamides
25 comme le N,N-diméthylacrylamide et le N-méthylolacrylamide, ou la vinylformamide, la N-vinylpyridine, la N-vinylpyrrolidone, les hydroxyalkyl acrylates et méthacrylates, ou encore des monomères hydrophobes : styrène, alkyl (meth)acrylate et aryle (meth)acrylate, de préférence l'acrylamide.

- monomères anioniques : choisis parmi ceux présentant des fonctionnalités acryliques, vinyliques, maléiques, fumariques, allyliques et contenant un groupe carboxy, phosphonate, sulfonate, ou un autre groupe à charge anionique, ou bien le sel d'ammonium ou de métal alcalino terreux ou de métal alcalin correspondant d'un tel monomère, notamment l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide fumarique et les monomères de type acide fort présentant une fonction de type acide sulfonique ou acide phosphonique tels que l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique AMPS, l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acide allylsulfonique, l'acide allylphosphonique et leurs sels solubles dans l'eau d'un métal alcalin, d'un métal alcalino terreux, et d'ammonium.

15 - monomères cationiques
ceux répondant à la formule suivante :



dans laquelle R_1 représente H ou CH_3 ; R_2 et R_3 représentent des groupes alkyle en C_1 - C_3 ; R_4 représente H ou un groupe alkyle en C_1 - C_{22} ou un groupement (alkyl)aryle ou un groupement aryle substitué ; A_1 représente un atome d'oxygène ou NH ; B_1 représente un groupe alkylène en C_2 - C_{10} ou un groupe hydroxypropylène, et X^- est un contre ion anionique,

ou les monomères cationiques tels que les dérivés d'halogénures de diallyldialkylammonium.

- 6 Compositions selon la revendication 5 caractérisées en ce que les réticulants utilisables sont choisis parmi : méthylène bisacrylamide (MBÁ), l'éthylène glycol di-acrylate, le polyéthylène glycol dimethacrylate, le diacrylamide, le cyanométhylacrylate, le vinyloxyethylacrylate ou methacrylate et le formaldéhyde, le glyoxal, les composés de type glycidyléther comme l'éthylèneglycol diglycidyléther, ou des époxy .
- 10 7 Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisées en ce que on pourra employer un agent de transfert en cours de polymérisation, comme alcool isopropylique, hypophosphite de sodium, mercaptoethanol.
- 15 8 Procédé de préparation d'une poudre de (co)polymère(s) adaptée à la préparation de compositions cosmétiques, pharmaceutiques, vétérinaires et/ou détergentes, épaissies et transparentes comprenant au moins un (co)polymère épaississant, selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que il consiste à employer un ou
- 20 plusieurs (co)polymères de départ obtenus en poudre à la synthèse, et à effectuer un post-traitement de cette poudre par une ou plusieurs séquences de la combinaison d'étapes de lavage/filtration/séchage.
- 9 Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que on utilise,
- 25 pour l'obtention d'un (co)polymère épaississant de départ sous forme de poudre, ou de mélanges de tels (co)polymères, a) la technique de séchage par atomisation ou « spray-drying » qui consiste à créer un nuage de fines gouttelettes d'émulsions dans un courant d'air chaud, pendant une durée contrôlée, ou b) la polymérisation par précipitation

ou c) l'agglomération d'un polymère issu d'une polymérisation en émulsion inverse.

10 Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que le ou les (co)polymère(s) en poudre de départ sont soumis aux étapes de
5 post-traitement suivantes :

- une étape de lavage qui consiste à repulper (remise en suspension) dans un solvant ou un mélange de solvants une quantité de poudre de départ, la durée du lavage étant en partie fonction de la granulométrie de la poudre, et le solvant d'extraction étant choisi parmi
10 l'ensemble des solvants organiques tels que les solvants apolaires, polaires, protiques ou aprotiques, en particulier les solvants chlorés, les cétones et les solvants hydroxylés comme le méthanol ou encore l'isopropanol, seuls ou en mélanges.
- une étape de séparation solide / liquide (« filtration »), qui isole
15 la poudre lavée du milieu solvant, par une technique continue ou discontinue suressoreuse, centrifugeuse, filtre « Nütsche »TM, de préférence une des techniques permettant d'effectuer un rinçage du solide avec un minimum de solvant propre.
- une étape de séchage (< 100°C) pour rendre la poudre libre de
20 tous solvants et / ou une étape de vieillissement dans des conditions de température assez violentes (>100°C) (ensemble « séchage »).

11 (Co)polymères en poudre, ou mélanges de tels (co)polymères, caractérisés en ce que ils ont été obtenus par un procédé selon l'une
25 quelconque des revendications 8 à 10.

12 (Co)polymères en poudre selon la revendication 11 caractérisé en ce que il est choisi parmi les suivants :

- Homopolymère réticulé d'acrylate de sodium (polymère A) , selon la revendication 11, caractérisé en ce que il est obtenu de la manière suivante :

- Préparation de la poudre : on utilise un mélange isopropanol/eau (90/10) dans lequel on repulpe 35% de poudre « spray-dryée » (séchée par pulvérisation) ; après avoir laissé le mélange sous agitation pendant 30 minutes, on le filtre ; le "gâteau" obtenu est alors rincé avec du solvant "neuf" puis séché à l'étuve à 50°C ; l'étape de vieillissement (optionnelle) peut s'effectuer sur lit fluidisé à température donnée,
- 10 et en ce qu'il présente les propriétés suivantes :

	<i>Invention : Poudre après lavage / solution à 0,25% en poids</i>			
<i>Poudre avant lavage</i>	<i>Avec séchage sans vieillissement</i>	<i>Avec séchage et avec 2 min de vieillissement</i>	<i>Avec séchage et avec 5 min de vieillissement</i>	<i>Avec séchage et avec 10 min de vieillissement</i>
8250 cps	9750 cps	11000 cps	12250 cps	17250 cps
-	+ 18%	+33%	+48%	+100%

- copolymère réticulé à base d'acrylate d'ammonium et de 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonate de sodium (polymère B) caractérisé en ce que il est préparé de la manière suivante
- 15

Préparation de la poudre : on utilise le même mode opératoire que celui mis en place pour le polymère A à l'exception du solvant qui est remplacé par un mélange méthanol/isopropanol/eau (10/85/5),

et en ce qu'il présente les propriétés suivantes :

	<i>Invention : Poudre après lavage solution à 0.25% en poids</i>	
<i>Poudre avant lavage</i>	<i>Avec séchage sans vieillissement</i>	<i>Avec séchage et avec 5 min de vieillissement</i>
5250 cps	6250 cps	7600 cps
-	+ 19%	+45%

- 5 - homopolymère réticulé de chlorure de triméthyléthyl ammonium méthacrylate (MADAME CH_3Cl) (polymère C) caractérisé en ce que il est préparé de la manière suivante :

- 10 Préparation de la poudre : on utilise le même mode opératoire que celui mis en place pour le polymère A à l'exception du solvant qui est remplacé par un mélange dichlorométhane/isopropanol (25/75)

et en ce qu'il présente les propriétés suivantes :

	<i>Invention : Poudre après lavage solution à 1% en poids</i>	
<i>Poudre avant lavage</i>	<i>Avec séchage sans vieillissement</i>	<i>Avec séchage et avec 10 min de vieillissement</i>
11000 cps	11770 cps	12100 cps
-	+7%	+11%

- 5 (viscosités Brookfield mesurées avec les modules RV 5, 6 ou 7 et à la vitesse de 10, 20 ou 50 tours par minute selon les polymères)

- 13 Bases pour compositions cosmétiques, pharmaceutiques, vétérinaires et/ou détergentes, épaissies et transparentes comprenant au moins un (co)polymère épaississant, caractérisées en ce que on les
- 10 prépare selon le mode opératoire suivant :

- préparation de la phase aqueuse
- ajout du polymère selon la revendication 12 (poudre de (co)polymère(s) post-traitée) sous agitation
- ajustement du pH si nécessaire.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 02/00220

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F6/00 A61K7/48 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08J A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 288 012 A (KAO CORP) 26 October 1988 (1988-10-26) page 6, line 13 - line 42; claims 1-6	1,2,5,8, 11
X	GB 774 029 A (BOFORS AB) 1 May 1957 (1957-05-01) claims 1-10	1,2,5,8, 11
A	US 5 093 472 A (BRESCIANI ANGELO) 3 March 1992 (1992-03-03) column 1, line 32 - line 46; claims 1,2	
A	WO 94 02112 A (NAT STARCH CHEM INVEST) 3 February 1994 (1994-02-03) abstract; example 6	

	---/---	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 June 2002

Date of mailing of the international search report

19/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stienon, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/00220

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 689 379 A (CHUANG JUI-CHANG) 25 August 1987 (1987-08-25) abstract; example 1 ----	
A	EP 0 545 209 A (BASF AG) 9 June 1993 (1993-06-09) abstract ----	
A	WO 97 48755 A (CYTEC TECH CORP) 24 December 1997 (1997-12-24) abstract ----	
A	EP 0 878 131 A (WIDDASCHECK CHRISTIAN) 18 November 1998 (1998-11-18) abstract ----	
A	WO 99 42521 A (SEPPIC SA) 26 August 1999 (1999-08-26) claims 1-16 ----	
A	WO 00 32639 A (SEPPIC SA ;MALLO PAUL (FR); TABBACHI GUY (FR)) 8 June 2000 (2000-06-08) claims 1-13 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/00220

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0288012	A	26-10-1988	AT 91229 T	15-07-1993
			DE 3882162 D1	12-08-1993
			DE 3882162 T2	07-04-1994
			EP 0288012 A2	26-10-1988
			ES 2058168 T3	01-11-1994
			HK 103494 A	07-10-1994
			JP 1025713 A	27-01-1989
			JP 2539247 B2	02-10-1996
			PH 25567 A	08-08-1991
			PH 27443 A	02-07-1993
			SG 112394 G	13-01-1995
			US 4957992 A	18-09-1990
			US 5039519 A	13-08-1991
GB 774029	A	01-05-1957	NONE	
US 5093472	A	03-03-1992	IT 1229506 B	03-09-1991
			DE 4001627 A1	02-08-1990
			FR 2642076 A1	27-07-1990
WO 9402112	A	03-02-1994	AU 667115 B2	07-03-1996
			AU 4410993 A	14-02-1994
			CA 2118918 A1	03-02-1994
			DE 69322062 D1	17-12-1998
			DE 69322062 T2	15-07-1999
			EP 0605686 A1	13-07-1994
			JP 2559569 B2	04-12-1996
			JP 6508158 T	14-09-1994
			WO 9402112 A1	03-02-1994
			US 5501851 A	26-03-1996
US 4689379	A	25-08-1987	AT 89571 T	15-06-1993
			AU 603866 B2	29-11-1990
			AU 1184288 A	10-08-1988
			CA 1306700 A1	25-08-1992
			DE 3785929 D1	24-06-1993
			DK 531188 A	23-09-1988
			EP 0299025 A1	18-01-1989
			IL 84986 A	30-06-1991
			NO 884140 A	16-09-1988
			WO 8805442 A1	28-07-1988
EP 0545209	A	09-06-1993	DE 4139963 A1	09-06-1993
			AT 140015 T	15-07-1996
			CA 2083651 A1	05-06-1993
			DE 59206699 D1	08-08-1996
			EP 0545209 A1	09-06-1993
			JP 5247228 A	24-09-1993
			MX 9206952 A1	01-06-1993
			US 5426163 A	20-06-1995
WO 9748755	A	24-12-1997	US 5849862 A	15-12-1998
			AU 712958 B2	18-11-1999
			AU 3378397 A	07-01-1998
			BG 62974 B1	29-12-2000
			BG 103063 A	29-10-1999
			BR 9709862 A	10-08-1999
			CA 2258756 A1	24-12-1997

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/00220

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9748755	A		CN 1222924 A , B EP 0906364 A1 JP 2000513037 T NO 985969 A PL 330784 A1 WO 9748755 A1 US 6307012 B1	14-07-1999 07-04-1999 03-10-2000 18-12-1998 07-06-1999 24-12-1997 23-10-2001
EP 0878131	A	18-11-1998	DE 19811802 A1 EP 0878131 A2	01-10-1998 18-11-1998
WO 9942521	A	26-08-1999	FR 2774996 A1 EP 1056805 A1 WO 9942521 A1 US 6375959 B1	20-08-1999 06-12-2000 26-08-1999 23-04-2002
WO 0032639	A	08-06-2000	FR 2786493 A1 EP 1149117 A1 WO 0032639 A1	02-06-2000 31-10-2001 08-06-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 02/00220

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08F/00 A61K7/48 A61K7/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F C08J A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 288 012 A (KAO CORP) 26 octobre 1988 (1988-10-26) page 6, ligne 13 - ligne 42; revendications 1-6	1,2,5,8, 11
X	GB 774 029 A (BOFORS AB) 1 mai 1957 (1957-05-01) revendications 1-10	1,2,5,8, 11
A	US 5 093 472 A (BRESCHIANI ANGELO) 3 mars 1992 (1992-03-03) colonne 1, ligne 32 - ligne 46; revendications 1,2	
A	WO 94 02112 A (NAT STARCH CHEM INVEST) 3 février 1994 (1994-02-03) abrégé; exemple 6	
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

*** Catégories spéciales de documents cités:**

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *8* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 juin 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/06/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Stienon, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 02/00220

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 689 379 A (CHUANG JUI-CHANG) 25 août 1987 (1987-08-25) abrégé; exemple 1 ---	
A	EP 0 545 209 A (BASF AG) 9 juin 1993 (1993-06-09) abrégé ---	
A	WO 97 48755 A (CYTEC TECH CORP) 24 décembre 1997 (1997-12-24) abrégé ---	
A	EP 0 878 131 A (WIDDASCHECK CHRISTIAN) 18 novembre 1998 (1998-11-18) abrégé ---	
A	WO 99 42521 A (SEPPIC SA) 26 août 1999 (1999-08-26) revendications 1-16 ---	
A	WO 00 32639 A (SEPPIC SA ; MALLO PAUL (FR); TABBACHI GUY (FR)) 8 juin 2000 (2000-06-08) revendications 1-13 -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 02/00220

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0288012	A	26-10-1988	AT 91229 T	15-07-1993
			DE 3882162 D1	12-08-1993
			DE 3882162 T2	07-04-1994
			EP 0288012 A2	26-10-1988
			ES 2058168 T3	01-11-1994
			HK 103494 A	07-10-1994
			JP 1025713 A	27-01-1989
			JP 2539247 B2	02-10-1996
			PH 25567 A	08-08-1991
			PH 27443 A	02-07-1993
			SG 112394 G	13-01-1995
			US 4957992 A	18-09-1990
			US 5039519 A	13-08-1991
GB 774029	A	01-05-1957	AUCUN	
US 5093472	A	03-03-1992	IT 1229506 B	03-09-1991
			DE 4001627 A1	02-08-1990
			FR 2642076 A1	27-07-1990
WO 9402112	A	03-02-1994	AU 667115 B2	07-03-1996
			AU 4410993 A	14-02-1994
			CA 2118918 A1	03-02-1994
			DE 69322062 D1	17-12-1998
			DE 69322062 T2	15-07-1999
			EP 0605686 A1	13-07-1994
			JP 2559569 B2	04-12-1996
			JP 6508158 T	14-09-1994
			WO 9402112 A1	03-02-1994
			US 5501851 A	26-03-1996
US 4689379	A	25-08-1987	AT 89571 T	15-06-1993
			AU 603866 B2	29-11-1990
			AU 1184288 A	10-08-1988
			CA 1306700 A1	25-08-1992
			DE 3785929 D1	24-06-1993
			DK 531188 A	23-09-1988
			EP 0299025 A1	18-01-1989
			IL 84986 A	30-06-1991
			NO 884140 A	16-09-1988
			WO 8805442 A1	28-07-1988
EP 0545209	A	09-06-1993	DE 4139963 A1	09-06-1993
			AT 140015 T	15-07-1996
			CA 2083651 A1	05-06-1993
			DE 59206699 D1	08-08-1996
			EP 0545209 A1	09-06-1993
			JP 5247228 A	24-09-1993
			MX 9206952 A1	01-06-1993
			US 5426163 A	20-06-1995
WO 9748755	A	24-12-1997	US 5849862 A	15-12-1998
			AU 712958 B2	18-11-1999
			AU 3378397 A	07-01-1998
			BG 62974 B1	29-12-2000
			BG 103063 A	29-10-1999
			BR 9709862 A	10-08-1999
			CA 2258756 A1	24-12-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 02/00220

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9748755	A		CN 1222924 A , B EP 0906364 A1 JP 2000513037 T NO 985969 A PL 330784 A1 WO 9748755 A1 US 6307012 B1	14-07-1999 07-04-1999 03-10-2000 18-12-1998 07-06-1999 24-12-1997 23-10-2001
EP 0878131	A	18-11-1998	DE 19811802 A1 EP 0878131 A2	01-10-1998 18-11-1998
WO 9942521	A	26-08-1999	FR 2774996 A1 EP 1056805 A1 WO 9942521 A1 US 6375959 B1	20-08-1999 06-12-2000 26-08-1999 23-04-2002
WO 0032639	A	08-06-2000	FR 2786493 A1 EP 1149117 A1 WO 0032639 A1	02-06-2000 31-10-2001 08-06-2000